

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-100780
(43)Date of publication of application : 14.04.2005

(51)Int.Cl. H01M 4/86
H01M 8/10

(21)Application number : 2003-332350 (71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP
CATALER CORP

(22)Date of filing : 24.09.2003 (72)Inventor : NISHIGORI HIDETAKA
TAKAHASHI HIROAKI
TABATA TOSHIHARU
TERADA TOMOAKI
NAGATA TAKAHIRO

(54) CATHODE FOR FUEL CELL, AND SOLID POLYMER FUEL CELL EQUIPPED WITH THIS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cathode having a superior electrode characteristic to an oxygen reduction reaction and a solid polymer fuel cell equipped with this in which a high battery output can be obtained.

SOLUTION: In the cathode for the fuel cell having a catalyst layer composed of a catalyst carrying conductor and a polyelectrolyte, an oxygen absorption/desorption body is further carried on the catalyst carrying conductor.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other

than the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

The cathode for fuel cells which is a cathode for fuel cells which has the catalyst bed which consists of a catalyst support conductor and a polyelectrolyte, and is characterized by the oxygen absorption/emission object being further supported by said catalyst support conductor.

[Claim 2]

The cathode for fuel cells according to claim 1 characterized by said oxygen absorption/emission object being one or more sorts chosen from the oxidation number variability metal which performs absorption and emission of this oxygen by change of the oxidation number, metallic oxides, and these composites.

[Claim 3]

The cathode for fuel cells according to claim 1 characterized by said oxygen absorption/emission object being one or more sorts chosen from the oxides of Zr and Y which perform absorption and emission of this oxygen by adsorption of oxygen, alkali metal, or alkaline earth metal, and these composites.

[Claim 4]

The cathode for fuel cells according to claim 3 with which said oxygen absorption/emission object is characterized by being CeO₂ or CeO₂-ZrO₂.

[Claim 5]

The polymer electrolyte fuel cell which is a polymer electrolyte fuel cell which has the polyelectrolyte film arranged between an anode, a cathode, and said anode and said cathode, and is characterized by having a cathode for fuel cells given in any of claims 1-4 they are as said cathode.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[Field of the Invention]**

[0001]

This invention relates to the polymer electrolyte fuel cell equipped with the cathode for fuel cells, and this.

[Background of the Invention]

[0002]

Since the formation of small lightweight is easy for the polymer electrolyte fuel cell which has the polyelectrolyte film, the utilization as migration cars, such as an electric vehicle, a power source of a small cogeneration system, etc. is expected. However, since operating temperature is comparatively low and the exhaust heat cannot use a polymer electrolyte fuel cell effectively for auxiliary machinery power etc. easily, for the utilization, the engine performance which can obtain high generating efficiency and high power density under the high actuation condition of the utilization factor of anode reaction gas (pure hydrogen etc.) and the utilization factor of cathode reaction gas (air etc.) is demanded.

[0003]

The anode of a polymer electrolyte fuel cell and the electrode reaction in each catalyst bed of a cathode advance in the three-phase zone (henceforth a reaction site) to which each reactant gas, a catalyst, and fluorine-containing ion exchange resin (electrolyte) exist in coincidence. Therefore, in the polymer electrolyte fuel cell, conventionally, catalysts, such as a metal catalyst or metal support catalysts (for example, metal support carbon which supported metal catalysts, such as platinum, to carbon black support with a big specific surface area), are covered with the polyelectrolyte film, congener, or fluorine-containing ion exchange resin of a different kind, it is used as a component of a catalyst bed, and increase-ization of the reaction site concerned is attained by performing three-dimension-ization of the reaction site in the so-called catalyst bed.

[0004]

The perfluorocarbon polymer (henceforth a sulfonic acid type perfluorocarbon polymer) with which ion conductivity which is represented by "Nafion" by Du Pont etc. has a stable sulfonic group chemically under oxidization and reducing atmosphere highly as fluorine-containing ion exchange resin which covers the above-mentioned catalyst is used.

[0005]

However, while the fluorine-containing ion exchange resin contained in the catalyst bed of the conventional cathode was excellent in ion conductivity and chemical stability, since the oxygen gas permeability in resin was inadequate, it was difficult for the oxygen permeability in a catalyst bed to become inadequate, and for the overvoltage of the oxygen reduction reaction in a cathode to become large, and to acquire the high electrode characteristic.

[0006]

On the other hand, in the following patent reference 1, the solid-state macromolecule form fuel cell aiming at reduction of the overvoltage of a cathode is proposed by mixing a fluorine-containing ether compound to the fluorine-containing ion exchange resin which covers a catalyst, and making the oxygen permeability in the catalyst bed of a cathode increase to it.

[0007]

However, even if it is a solid-state macromolecule form fuel cell given in the patent reference 1, the oxygen permeability in the catalyst bed of a cathode is inadequate, the overvoltage of a cathode cannot fully be reduced, and the endurance of the catalyst bed of a cathode is inadequate, and there is a problem that a battery life is short. Since the fluorine-containing ether compound made desirable is an oil-like low molecular weight compound, this dissolves in produced water gradually during a generation of electrical energy, or it accompanies to it, and this is desorbed from fluorine-containing ion exchange resin, and is further considered to be because for it to be discharged from a catalyst bed with generation water.

[0008]

Then, raising the electrode characteristic especially in a cathode is indicated by making the electrode catalyst bed of a fuel cell contain the high molecular compound which has high oxygen permeability in the following patent reference 2, and does not have an ion exchange group substantially.

[0009]

On the other hand in the following patent reference 3, imitated the hemoglobin contained in blood. The solution of the oxygen transporter containing the metal complex which considers specific and reversible association as oxygen By hydrophobicity, and the dispersion liquid distributed in the medium with the slow dissolution rate of a carbon dioxide While preparing the gas diffusion electrode which film-izes, considers as oxygen permselective membrane, and uses oxygen as an active material along with an air introduction hole into the cell container which has the air introduction hole which leads to the open air The cell which made the above-mentioned oxygen permselective membrane intervene between this gas diffusion electrode and an air introduction hole is indicated.

[0010]

[Patent reference 1] JP,11-354129,A

[Patent reference 2] JP,2002-252001,A

[Patent reference 3] JP,8-173775,A

[Description of the Invention]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0011]

If it mixes with catalyst support carbon and an electrolyte to catalyst creation time and oxygen transparency resin is formed in it, since oxygen transparency resin will distribute in an electrode like the patent reference 2, if generation water increases in number, drawing oxygen near the catalyst front face will become is hard to be performed. That is, it is a problem that the wastewater path of generation water and the diffusion path of oxygen are in the same location. In the interior of an electrode, electrode reaction advances to the site to which the reactant gas called a three-phase zone, a catalyst, and an electrolyte meet. Supply of the oxygen to a three-phase zone is made into one important topic. Although the effectiveness of a reaction is raised by the patent reference 2 by mixing physically a high polymer and a high electrolyte, and catalyst of an oxygen transmission coefficient, it is the three-phase zone which oxygen actually needs, and it cannot make a high oxygen permeability polymer exist intensively near the three-phase zone in mere physical mixing. For the reason, even if it uses a high oxygen transparency ingredient, the capacity cannot be demonstrated more than enough. It can be said that the electrode reaction of the approach against the idea of being carried out in a three-phase zone is not enough after all.

[0012]

Moreover, by the cell which made oxygen permselective membrane intervene between a gas diffusion electrode and an air introduction hole, not the thing that makes a direct catalyst diffuse oxygen but the catalytic activity was not only fully able to be raised like the patent reference 3.

[0013]

This invention is made in view of the technical problem which the above-mentioned conventional technique has, and aims at offering the polymer electrolyte fuel cell which can obtain the high cell output equipped with the cathode and this which have the outstanding electrode characteristic over an oxygen reduction reaction.

[Means for Solving the Problem]

[0014]

this invention person resulted that the above-mentioned technical problem was solved in header this invention by securing the path which can diffuse an oxygen molecule on carbon using a specific ingredient.

[0015]

That is, it is the cathode for fuel cells which this invention is a cathode for fuel cells which has the catalyst bed which consists of a catalyst support conductor and a polyelectrolyte, and is characterized [1st] by the oxygen absorption/emission object being further supported by said catalyst support conductor.

[0016]

Since the oxygen absorption/emission object is supported further and the diffusion path of an oxygen molecule is secured by the oxygen adsorbent located near the catalyst to a catalyst front face while the catalyst is supported by the conductor, the cathode of this invention can make concentration of the reactant gas near [in a catalyst bed] the reaction site higher than before. Consequently, the exchange current density in electrode reaction can be increased, and an oxygen overvoltage can be reduced. That is, the high electrode characteristic can be acquired. If it is especially used as a cathode of a polymer electrolyte fuel cell, since the overvoltage of the oxygen reduction reaction of a cathode can be reduced effectively, the electrode characteristic of a cathode can be raised. Especially lack of oxygen gas can maintain the high electrode characteristic also during prolonged operation by this invention, although it is generated while a fuel cell operates.

[0017]

Moreover, in the fuel cell which uses air for an oxidizer, existence of nitrogen can cause [of an electrode] reaction control. By using the oxygen absorption/emission object supported with this invention near the catalyst, diffusion of nitrogen gas can be controlled, a high oxygen density [/ near the electrode] can be realized, and the higher generation-of-electrical-energy engine performance can be obtained.

[0018]

The oxygen absorption/emission object used by this invention is an ingredient which has the function which ** and emits oxygen reversibly, and various ingredients are known. These can be used in this invention.

[0019]

Oxygen absorption/emission **** used by this invention is the metal metallurgy group oxide which can repeat absorption and emission of oxygen by fluctuation of a nearby oxygen density. That is, it is the oxide which can do ** which absorbs oxygen under an oxidizing atmosphere with O₂ comparatively high concentration, and emits oxygen under a reducing atmosphere with O₂ comparatively low concentration.

[0020]

It is the oxidation number variability metallic oxide which performs absorption and emission of this oxygen by change of the oxidation number, for example, specifically, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Nb, Mo, Ta, W, Ce, Pr and Nd metals, or these oxides are mentioned. In these, the oxide of Mn, Fe, Co, and nickel is more desirable. Moreover, the basic oxide which performs absorption and emission of this oxygen by adsorption of oxygen is also usable. For example, the oxide of Zr, Y, alkali metal, or alkaline earth metal is mentioned. Specifically, CeO₂ and CeO₂-ZrO₂ compound is illustrated preferably. In addition, an oxygen absorption/emission object is not limited to these.

[0021]

To aquosity solvents, such as water and alcohol, since the oxygen absorption/emission object in this invention is substantially insoluble, it is desorbed from a conductor front face during long-term actuation, and it can fully prevent generating of the fault of being discharged from a catalyst bed. Consequently, the gas diffusion electrode of this invention becomes possible [it being stabilized and acquiring the high electrode characteristic over a long period of time,].

[0022]

In this invention, it is desirable that they are carbon powder or a fibrous carbon material as a conductor with which a catalyst and an oxygen absorption/emission object are supported by the front face.

[0023]

Moreover, it is the polymer electrolyte fuel cell which this invention is a polymer electrolyte fuel cell which has the polyelectrolyte film arranged between an anode, a cathode, and an anode and a cathode, and is characterized [2nd] by having the above-mentioned cathode as a cathode.

[0024]

Thus, it becomes possible to constitute the polymer electrolyte fuel cell which has a high cell output by having the cathode of this invention which has the outstanding electrode characteristic over the oxygen reduction reaction described previously. Moreover, since it excels in endurance while the cathode of this invention can fully prevent generating of flooding as stated previously, the polymer electrolyte fuel cell of this invention equipped with this becomes possible [it being stabilized and obtaining a high cell output over a long period of time,].

[Effect of the Invention]

[0025]

According to this invention, when the oxygen absorption/emission object existed in the catalyst bed of the cathode for fuel cells, the high oxygen density [/ near the electrode] was able to be realized without being influenced of the gaseous diffusion of a catalyst bed, and the higher generation-of-electrical-energy engine performance was able to be obtained.

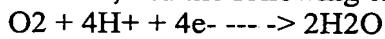
[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0026]

Hereafter, the suitable operation gestalt of the polymer electrolyte fuel cell equipped with the cathode of this invention and this is explained to a detail.

[0027]

The conceptual diagram of the catalyst electrode reaction in the conventional cathode is shown in drawing 1 . It is drawing 1 (a) at the time of reaction initiation, or the time when an output is low, and since oxygen is seldom needed, supply of oxygen is maintained by the usual diffusion near the catalyst. That is, the oxygen molecule diffused near the catalyst performs the reaction of a proton, an electron, and the following chemical formula, and generates a water molecule.



[0028]

Drawing 1 (b) is a time of an output becoming large, and consumes a lot of oxygen. For the reason, the oxygen tension near the catalyst falls extremely. The following oxygen is spread for reacting. It could not but wait to come and the fall of a generation-of-electrical-energy property is caused.

[0029]

The conceptual diagram of the catalyst electrode reaction in the cathode of this invention is shown in drawing 2 . Similarly near the conductive carbon with which the catalyst was supported, CeO₂ is supported on conductive carbon as an oxygen absorption/emission object. When the fuel cell is operated in the low-power output field, there are few oxygen demands in a catalyst, and since the oxygen density near the oxygen absorption/emission object is deep, occlusion of the excessive oxygen is carried out to an oxygen absorption/emission object. On the other hand, since and the oxygen demand in a catalyst becomes [the oxygen density near the oxygen absorption/emission object] thin when the fuel cell is operated by high power, oxygen is emitted from an oxygen absorption/emission object. By returning this emitted oxygen on a catalyst, the fuel cell engine performance improves further. Thus, since oxygen is supplied to Pt catalyst, without being influenced of the gaseous diffusion of a catalyst bed since oxygen is emitted near the Pt electrode catalyst, the output of a fuel cell improves.

[0030]

Electrode reaction advances to the site to which the reactant gas called a three-phase zone, a catalyst, and an electrolyte meet. Supply of the oxygen to a three-phase zone is made into one important topic. When the output of a cell is made high, a lot of oxygen is needed for a reaction, and if there is no oxygen near the catalyst, a generation-of-electrical-energy property will fall rapidly. Although it is the format of supplying high-concentration oxygen, in a Prior art, since an actual reaction is performed by the three-phase zone (a near catalyst) as shown in drawing 1 , if oxygen is not supplied here, the capacity cannot be demonstrated more than enough. Although the oxygen demand on the front face of a catalyst rises when an output is raised especially, the diffusion rate of oxygen which reaches a catalyst front face hardly changes from the exterior. When the output rate of the oxygen on

a certain front face of a catalyst more than fixed exceeds the speed of supply of the oxygen on the front face of a catalyst for the reason, a generation-of-electrical-energy property falls by ***** near near the catalyst. On the other hand, as shown in drawing 2, in this invention, the fall of the generation-of-electrical-energy property by ***** near near the catalyst is prevented by raising the speed of supply of the oxygen on the front face of a catalyst.

[0031]

Although the cathode of the polymer electrolyte fuel cell of this invention is equipped with a catalyst bed, it is desirable to consist of a catalyst bed and a gaseous diffusion layer which adjoins this catalyst bed and is arranged. As a component of a gaseous diffusion layer, the porous body (for example, a carbon cross and carbon paper) which has electronic conduction nature is used, for example.

[0032]

The oxygen absorption/emission object exists in the catalyst bed of a cathode, and improvement in the electrode reaction rate of the cathode by reducing the overvoltage to the oxygen reduction reaction in a cathode is achieved.

[0033]

Moreover, as for the content of the oxygen absorption/emission object included in the catalyst bed, it is desirable that it is 0.01 to 30 mass % to the total amount of a catalyst support conductor and a polyelectrolyte, and it is more desirable that it is 0.01 to 20 mass %. Here, the inclination it to become difficult to fully reduce an oxygen overvoltage [as opposed to / that the content of an oxygen absorption/emission object is under 0.01 mass % / an oxygen reduction reaction] becomes large. On the other hand, if the content of an oxygen absorption/emission object exceeds 30 mass %, in order that the reaction sites which the content of the fluorine-containing ion exchange resin contained in a catalyst bed falls relatively, consequently function effectively in a catalyst bed may decrease in number, it becomes difficult to acquire the high electrode characteristic.

[0034]

Although especially the catalyst included in the catalyst support conductor of the cathode of this invention is not limited, platinum or a platinum alloy is desirable. Furthermore, as for the catalyst contained in a catalyst support conductor, being supported by the support of electrical conductivity is desirable. Although especially this support is not limited, the carbon ingredient more than 200m²/g has a desirable specific surface area. For example, carbon black, activated carbon, etc. are used preferably.

[0035]

Moreover, as a polyelectrolyte contained in the catalyst bed of this invention, fluorine-containing ion exchange resin is desirable, and it is desirable especially that it is a sulfonic acid type perfluorocarbon polymer. A sulfonic acid type perfluorocarbon polymer enables stable and prompt proton conduction chemically in a cathode for a long period of time.

[0036]

Moreover, if the thickness of the catalyst bed of the cathode of this invention is equivalent to the usual gas diffusion electrode, it is good, it is desirable that it is 1-100 micrometers, and it is more desirable that it is 3-50 micrometers.

[0037]

In a polymer electrolyte fuel cell, since the overvoltage of the oxygen reduction reaction of a cathode is very large as compared with the overvoltage of the hydro acid-ized reaction of an anode, it is usually effective to make the oxygen density near [in the catalyst bed of a cathode] the reaction site increase as mentioned above, to use the reaction site concerned effectively, and to raise the electrode characteristic of a cathode, when raising the output characteristics of a cell.

[0038]

On the other hand, especially the configuration of an anode is not limited, for example, may have the configuration of a well-known gas diffusion electrode.

[0039]

Moreover, the polyelectrolyte film used for the polymer electrolyte fuel cell of this invention will not be limited especially if it is the ion exchange membrane which shows good ion conductivity under a damp or wet condition. The perfluorocarbon polymer which has the perfluorocarbon polymer which

has a sulfonic group, polysulphone resin, a phosphonic acid radical, or a carboxylic-acid radical as solid-state polymeric materials which constitute the polyelectrolyte film, for example can be used. Especially, a sulfonic acid type perfluorocarbon polymer is desirable. And this polyelectrolyte film may consist of the same resin as the fluorine-containing ion exchange resin contained in a catalyst bed, and may consist of different resin.

[0040]

The catalyst bed of the cathode of this invention can produce beforehand a catalyst, the thing which made the oxygen absorption/emission object support, and a polyelectrolyte using the coating liquid dissolved or distributed to the solvent or the dispersion medium to a conductor. Or a catalyst support conductor, a polyelectrolyte, and an oxygen absorption/emission object can produce using the coating liquid dissolved or distributed to a solvent or a dispersion medium. As the solvent used here or a dispersion medium, alcohol, fluorine-containing alcohol, the fluorine-containing ether, etc. can be used, for example. And a catalyst bed is formed by carrying out coating of the coating liquid to the carbon cross used as an ion exchange membrane or a gaseous diffusion layer etc. Moreover, coating of the above-mentioned coating liquid is carried out to the base material prepared separately, a coating layer is formed, and a catalyst bed can be formed on ion exchange membrane also by imprinting this on ion exchange membrane.

[0041]

Here, when a catalyst bed is formed on a gaseous diffusion layer, it is desirable to join a catalyst bed and ion exchange membrane by the pasting-up method, hot pressing, etc. Moreover, although a cathode may be constituted only from a catalyst bed when a catalyst bed is formed on ion exchange membrane, a catalyst bed is adjoined further, a gaseous diffusion layer is arranged, and it is good also as a cathode.

[0042]

The separator with which the passage of gas was usually formed is arranged, the gas which contains hydrogen in an anode in the passage concerned, and the gas which contains oxygen in a cathode are supplied to the outside of a cathode, and a polymer electrolyte fuel cell is constituted.

[Example]

[0043]

Hereafter, an example and the example of a comparison are given and the cathode and polymer electrolyte fuel cell of this invention are explained in detail.

[0044]

[Preparation of a sample]

Usually, a Pt/C catalyst is used for a cathode as an electrode catalyst (example of a comparison). It experimented on this by adding CeO₂ as an oxygen absorption/emission object this time (example).

[0045]

(Example)

Platinum supports chloroplatinic acid on carbon by the sinking-in method, using Ketjen EC as carbon. Among 100%H₂ gas, it returned at 500 degrees C for 2 hours, and 50% support carbon catalyst of platinum was acquired. CeO₂ was supported with the 2wt% consistency by the evaporation-to-dryness method, and the catalyst was prepared.

[0046]

(Example of a comparison)

CeO₂ was not added and also the catalyst was prepared like the example.

[Catalytic activity evaluation]

The following generation-of-electrical-energy evaluation trial was performed in the single cel of 2 12.96cm of electrode surface products.

"Quantity of gas flow" Anode: H₂ 500 cc/min

Cathode: Air 1000 cc/min

"Pressure" Anode: 0.2MPa

Cathode: 0.2MPa

"Cel temperature" 80 degrees C

[0047]

An evaluation result is shown in drawing 3. The result of drawing 3 shows that the fuel cell using

the electrode with which the oxygen absorption/emission object of this invention was supported is excellent in the generation-of-electrical-energy engine performance compared with the example of a comparison using the electrode with which an oxygen absorption/emission object is not supported.

[0048]

If it guesses from the above result, it is possible that it exists near the Pt, conventional oxygen once sticks to CeO₂, and CeO₂ which is an oxygen absorption/emission object is emitted with the fall of the oxygen density near the catalyst.

[Brief Description of the Drawings]

[0049]

[Drawing 1] The conceptual diagram of the catalyst electrode reaction in the conventional cathode is shown. It is drawing 1 (a) at the time of reaction initiation, or the time when an output is low, and drawing 1 (b) is a time of an output becoming large.

[Drawing 2] The conceptual diagram of the catalyst electrode reaction in the cathode of this invention is shown.

[Drawing 3] The voltage-current consistency curve of an example and the example of a comparison is shown.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]**[0049]**

[Drawing 1] The conceptual diagram of the catalyst electrode reaction in the conventional cathode is shown. It is drawing 1 (a) at the time of reaction initiation, or the time when an output is low, and drawing 1 (b) is a time of an output becoming large.

[Drawing 2] The conceptual diagram of the catalyst electrode reaction in the cathode of this invention is shown.

[Drawing 3] The voltage-current consistency curve of an example and the example of a comparison is shown.

[Translation done.]

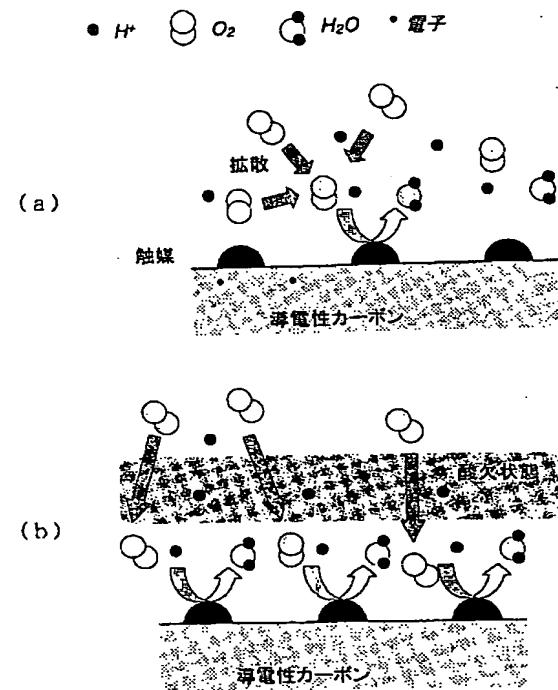
* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

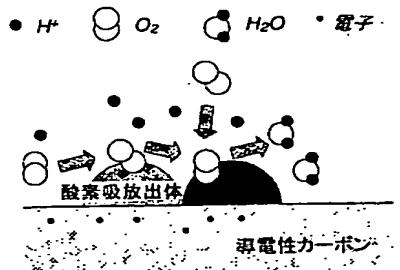
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

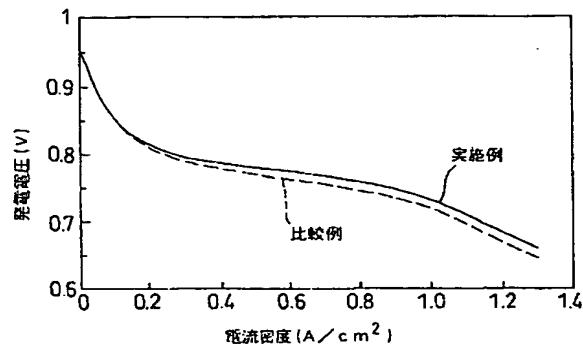
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-100780
 (43)Date of publication of application : 14.04.2005

(51)Int.CI. H01M 4/86
 H01M 8/10

(21)Application number : 2003-332350

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP
 CATALER CORP

(22)Date of filing : 24.09.2003

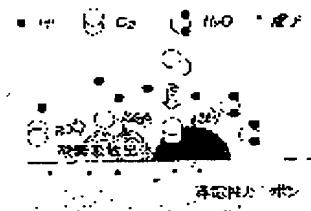
(72)Inventor : NISHIGORI HIDETAKA
 TAKAHASHI HIROAKI
 TABATA TOSHIHARU
 TERADA TOMOAKI
 NAGATA TAKAHIRO

(54) CATHODE FOR FUEL CELL, AND SOLID POLYMER FUEL CELL EQUIPPED WITH THIS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cathode having a superior electrode characteristic to an oxygen reduction reaction and a solid polymer fuel cell equipped with this in which a high battery output can be obtained.

SOLUTION: In the cathode for the fuel cell having a catalyst layer composed of a catalyst carrying conductor and a polyelectrolyte, an oxygen absorption/desorption body is further carried on the catalyst carrying conductor.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

[of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2005-100780

(P2005-100780A)

(43)公開日 平成17年4月14日(2005.4.14)

(51)Int.C1.⁷H01M 4/86
H01M 8/10

F 1

H01M 4/86
H01M 8/10

B

テーマコード(参考)

5H018
5H026

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L. (全 9 頁)

(21)出願番号
(22)出願日特願2003-332350(P2003-332350)
平成15年9月24日(2003.9.24)(71)出願人 000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地

(71)出願人 000104607

株式会社キャタラー
静岡県小笠郡大東町千浜7800番地

(74)代理人 100091096

弁理士 平木 祐輔

(74)代理人 100105463

弁理士 関谷 三男

(74)代理人 100102576

弁理士 渡辺 敏章

(74)代理人 100103931

弁理士 関口 鶴彦

最終頁に続く

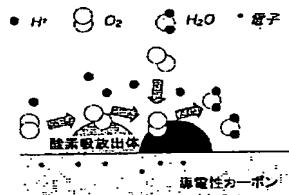
(54)【発明の名称】燃料電池用カソード及びこれを備えた固体高分子型燃料電池

(57)【要約】

【課題】酸素還元反応に対する優れた電極特性を有するカソード及びこれを備えた高い電池出力を得ることのできる固体高分子型燃料電池を提供する。

【解決手段】触媒担持導電体と、高分子電解質とからなる触媒層を有する燃料電池用カソードであって、前記触媒担持導電体には酸素吸放出体がさらに担持されていることを特徴とする燃料電池用カソード。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

触媒担持導電体と、高分子電解質とからなる触媒層を有する燃料電池用カソードであつて、前記触媒担持導電体には酸素吸放出体がさらに担持されていることを特徴とする燃料電池用カソード。

【請求項 2】

前記酸素吸放出体が、酸化数の変化によってこの酸素の吸収と放出を行う酸化数変動性金属、金属酸化物、これらの複合物から選択される1種以上であることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池用カソード。

【請求項 3】

10

前記酸素吸放出体が、酸素の吸着によってこの酸素の吸収と放出を行うZr、Y、アルカリ金属、又はアルカリ土類金属の酸化物、これらの複合物から選択される1種以上であることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池用カソード。

【請求項 4】

前記酸素吸放出体が、CeO₂ 又はCeO₂ - ZrO₂ であることを特徴とする請求項3に記載の燃料電池用カソード。

【請求項 5】

アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された高分子電解質膜とを有する固体高分子型燃料電池であつて、前記カソードとして請求項1～4の何れかに記載の燃料電池用カソードを備えることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、燃料電池用カソード及びこれを備えた固体高分子型燃料電池に関する。

【背景技術】**【0002】**

高分子電解質膜を有する固体高分子型燃料電池は、小型軽量化が容易であることから、電気自動車等の移動車両や、小型コジェネレーションシステムの電源等としての実用化が期待されている。しかし、固体高分子型燃料電池は作動温度が比較的低くその排熱が補機動力などに有効利用しにくいため、その実用化のためにはアノード反応ガス（純水素等）の利用率及びカソード反応ガス（空気等）の利用率の高い作動条件下において、高い発電効率及び高い出力密度を得ることのできる性能が要求されている。

30

【0003】

固体高分子型燃料電池のアノード及びカソードの各触媒層内における電極反応は、各反応ガスと、触媒と、含フッ素イオン交換樹脂（電解質）とが同時に存在する三相界面（以下、反応サイトという）において進行する。そのため、固体高分子型燃料電池においては、従来より、金属触媒又は金属担持触媒（例えば、比表面積の大きなカーボンブラック担体に白金等の金属触媒を担持した金属担持カーボン等）等の触媒を高分子電解質膜と同種或いは異種の含フッ素イオン交換樹脂で被覆して触媒層の構成材料として使用し、いわゆる触媒層内の反応サイトの3次元化を行なうことにより当該反応サイトの増大化が図られている。

40

【0004】

上記の触媒を被覆する含フッ素イオン交換樹脂としては、デュポン社製「ナフィオン」等に代表されるようなイオン導電性が高くかつ、酸化及び還元雰囲気下において化学的に安定なスルホン酸基を有するパーカーフルオロカーボン重合体（以下、スルホン酸型パーカーフルオロカーボン重合体という）が使用されている。

【0005】

しかし、従来のカソードの触媒層に含まれている含フッ素イオン交換樹脂はイオン伝導性と化学的安定性に優れている反面、樹脂内の酸素ガス透過性が不十分であるため、触媒層内の酸素透過性が不十分となり、カソードにおける酸素還元反応の過電圧が大きくなり

50

、高い電極特性を得ることが困難となっていた。

【0006】

これに対して、下記特許文献1においては、触媒を被覆する含フッ素イオン交換樹脂に含フッ素エーテル化合物を混合してカソードの触媒層内の酸素透過性を増加させることによりカソードの過電圧の低減を図った固体高分子形燃料電池が提案されている。

【0007】

しかしながら、特許文献1に記載の固体高分子形燃料電池であっても、カソードの触媒層内の酸素透過性が不十分であり、カソードの過電圧を十分に低減できておらず、また、カソードの触媒層の耐久性が不十分であり、電池寿命が短いという問題がある。これは、好ましいとされる含フッ素エーテル化合物が油状の低分子化合物であるため、発電中においてこれが反応生成水に徐々に溶解するか、それに同伴して含フッ素イオン交換樹脂から脱離し、更に、生成水とともに触媒層から排出されてしまうからであると考えられる。
10

【0008】

そこで、下記特許文献2には、高い酸素透過性を有しつつ実質的にイオン交換基を有しない高分子化合物を燃料電池の電極触媒層に含有させることにより、特にカソードにおける電極特性を向上させることができると示されている。

【0009】

一方、下記特許文献3には、血液中に含まれるヘモグロビンを模した、酸素と特異的かつ可逆的な結合をする金属錯体を含む酸素輸送担体の溶液を、疎水性でかつ二酸化炭素の溶解速度の速い媒質中に分散させた分散液を、膜化して酸素選択透過膜とし、外気に通じる空気取り入れ孔を有する電池容器内に、空気取り入れ孔に沿って、酸素を活物質とするガス拡散電極を設けるとともに、このガス拡散電極と空気取り入れ孔との間に、上記の酸素選択透過膜を介在させた電池が開示されている。
20

【0010】

【特許文献1】特開平11-354129号公報

【特許文献2】特開2002-252001号公報

【特許文献3】特開平8-173775号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

特許文献2のように、触媒作成時に酸素透過樹脂を触媒担持カーボンと電解質と混合して形成すると、酸素透過樹脂が電極中に分散するため、生成水が増えると酸素を触媒表面近傍に導くことが行われにくくなる。つまり、生成水の排水経路と酸素の拡散経路が同じ場所にあることが問題である。電極内部において、電極反応は三相界面と呼ばれる反応ガス、触媒、電解質が会合するサイトにて進行する。三相界面への酸素の供給が一つの重要なトピックとしてある。特許文献2では、酸素透過係数の高いポリマーと電解質と触媒とを物理的に混合することにより、反応の効率を上げているが、実際に酸素が必要とするのは三相界面であり、単なる物理的混合では三相界面近傍に集中的に高い酸素透過性ポリマーを存在させることはできない。その為、高い酸素透過材料を用いてもその能力を十二分に発揮することができない。結局、電極反応は三相界面において行われるという考えに対するアプローチが十分でないといえる。
40

【0012】

また、特許文献3のように、単にガス拡散電極と空気取り入れ孔との間に、酸素選択透過膜を介在させた電池では、直接触媒に酸素を拡散させるものではなく、その触媒活性を十分に高めることができなかつた。

【0013】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、酸素還元反応に対する優れた電極特性を有するカソード及びこれを備えた高い電池出力を得ることのできる固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【0014】

本発明者は、特定の材料を用いて、カーボン上に酸素分子が拡散できる経路を確保することにより、上記課題が解決することを見出し本発明に至った。

【0015】

即ち、第1に、本発明は、触媒担持導電体と、高分子電解質とからなる触媒層を有する燃料電池用カソードであって、前記触媒担持導電体には酸素吸放出体がさらに担持されていることを特徴とする燃料電池用カソードである。

【0016】

本発明のカソードは、導電体に触媒が担持されていると同時に、酸素吸放出体がさらに担持されているので、触媒表面へ酸素分子の拡散経路が、触媒近傍に位置する酸素吸着体によって確保されるため、触媒層内の反応サイト近傍の反応ガスの濃度を従来よりも高くすることが可能である。その結果、電極反応における交換電流密度を増大させることができ、酸素過電圧を低減できる。すなわち、高い電極特性を得ることができる。特に、固体高分子型燃料電池のカソードとして使用すれば、カソードの酸素還元反応の過電圧を効果的に低減させることができるので、カソードの電極特性を向上させることができる。酸素ガスの不足は、特に、燃料電池が運転中に生じるが、本発明により、長時間の運転中も高い電極特性を維持することができる。

10

【0017】

また、空気を酸化剤に用いる燃料電池では窒素の存在が電極の反応抑制の原因となり得る。本発明では触媒の近傍に担持された酸素吸放出体を用いることにより、窒素ガスの拡散を抑制し、電極近傍に於ける高い酸素濃度を実現し、より高い発電性能を得ることができる。

20

【0018】

本発明で用いる酸素吸放出体とは、酸素を可逆的に吸・放出する機能を有する材料であり、種々の材料が知られている。本発明では、これらを使用することができる。

【0019】

本発明で用いられる酸素吸放出性体は、近傍の酸素濃度の変動によって酸素の吸収と放出を繰り返すことができる金属や金属酸化物である。即ち、比較的O₂濃度が高い酸化性雰囲気下で酸素を吸収し、比較的O₂濃度が低い還元性雰囲気下で酸素を放出することができる酸化物である。

30

【0020】

具体的には、酸化数の変化によってこの酸素の吸収と放出を行う酸化数変動性金属酸化物であり、例えば、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ta、W、Ce、Pr、及びNd金属、あるいは、これらの酸化物が挙げられる。これらの内で、Mn、Fe、Co、Niの酸化物がより好ましい。また、酸素の吸着によってこの酸素の吸収と放出を行う塩基性酸化物も使用可能である。例えば、Zr、Y、アルカリ金属、又はアルカリ土類金属の酸化物が挙げられる。具体的には、CeO₂、CeO₂-ZrO₂化合物が好ましく例示される。なお、酸素吸放出体は、これらに限定されるものではない。

30

【0021】

本発明における酸素吸放出体は、水、アルコール等の水性溶媒に対して実質的に不溶であるので、長期作動中において導電体表面から脱離し、触媒層から排出されてしまうといった不具合の発生を十分に防止することができる。その結果、本発明のガス拡散電極は高い電極特性を長期にわたり安定して得ることが可能となる。

40

【0022】

本発明においては、表面に触媒と酸素吸放出体が担持される導電体として、カーボン粉末または繊維状炭素材料であることが好ましい。

【0023】

また、第2に、本発明は、アノードと、カソードと、アノードとカソードとの間に配置された高分子電解質膜とを有する固体高分子型燃料電池であって、カソードとして前述の

50

カソードを備えることを特徴とする固体高分子型燃料電池である。

【0024】

このように、先に述べた酸素還元反応に対する優れた電極特性を有する本発明のカソードを備えることにより、高い電池出力を有する固体高分子型燃料電池を構成することが可能となる。また、先に述べたように、本発明のカソードはフラッディングの発生を十分に防止することができるとともに耐久性に優れているので、これを備える本発明の固体高分子型燃料電池は高い電池出力を長期にわたり安定して得ることが可能となる。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、燃料電池用カソードの触媒層に酸素吸放出体が存在していることにより、触媒層のガス拡散の影響を受けることなく電極近傍に於ける高い酸素濃度を実現し、より高い発電性能を得ることができた。10

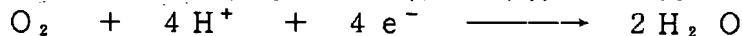
【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下、本発明のカソード及びこれを備えた固体高分子型燃料電池の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0027】

図1に、従来のカソードでの触媒電極反応の概念図を示す。図1(a)は、反応開始時または出力が低い時であり、酸素をあまり必要としないので触媒近傍には酸素の供給が通常の拡散によって保たれている。つまり、触媒近くに拡散して来た酸素分子は、プロトンと電子と下記化学式の反応を行って水分子を生成する。20



【0028】

図1(b)は、出力が大きくなった時であり、大量の酸素を消費する。その為触媒近傍での酸素分圧は極端に低下する。反応を行うには次の酸素が拡散してくれるのを待つしかなく、発電特性の低下を招いている。

【0029】

図2に、本発明のカソードでの触媒電極反応の概念図を示す。触媒が担持された導電性カーボンの近傍に、酸素吸放出体として例えばCeO₂が、同じく導電性カーボン上に担持されている。燃料電池が低出力領域で運転されている際には、触媒での酸素消費量が少なく、酸素吸放出体近傍の酸素濃度が濃いため酸素吸放出体に余剰の酸素が吸収される。一方、燃料電池が高出力で運転されている場合には、触媒での酸素消費量が多く酸素吸放出体近傍の酸素濃度が薄くなるため、酸素吸放出体から酸素が放出される。この放出された酸素が触媒上で還元されることにより、燃料電池性能が更に向上する。このように、Pt電極触媒近傍から酸素が放出されるため触媒層のガス拡散の影響を受けることなくPt触媒へ酸素が供給されるため燃料電池の出力が向上する。30

【0030】

電極反応は三相界面と呼ばれる反応ガス、触媒、電解質が会合するサイトにて進行する。三相界面への酸素の供給が一つの重要なトピックとしてある。電池の出力を高くした場合、反応に大量の酸素が必要となり、触媒近傍に酸素がなければ発電特性は急激に低下する。従来の技術では高濃度の酸素を供給するという形式であるが、図1に示すように、実際の反応は三相界面(触媒近傍)で行われるので、ここに酸素が供給されていなければその能力を十二分に發揮させることができない。特に、出力をあげた場合、触媒表面での酸素消費量は上昇するが、外部から触媒表面に至る酸素の拡散速度は殆ど変化することがない。その為、ある一定以上の触媒表面での酸素の消費速度が、触媒表面への酸素の供給速度を上回った場合、触媒近傍付近の酸素欠により発電特性は低下する。これに対して、図2に示すように、本発明では、触媒表面への酸素の供給速度を高めることによって、触媒近傍付近の酸素欠による発電特性の低下を防止している。40

【0031】

本発明の固体高分子型燃料電池のカソードは、触媒層を備えるが、触媒層と、該触媒層50

に隣接して配置されるガス拡散層とからなることが好ましい。ガス拡散層の構成材料としては、例えば、電子伝導性を有する多孔質体（例えば、カーボンクロスやカーボンペーパー）が使用される。

【0032】

カソードの触媒層には、酸素吸放出体が存在しており、カソードにおける酸素還元反応に対する過電圧を低減させることによるカソードの電極反応速度の向上が図られている。

【0033】

また、触媒層に含まれている、酸素吸放出体の含有率は触媒担持導電体と高分子電解質との合量に対して0.01～30質量%であることが好ましく、0.01～20質量%であることがより好ましい。ここで、酸素吸放出体の含有率が0.01質量%未満であると、酸素還元反応に対する酸素過電圧を十分に低減することが困難となる傾向が大きくなる。一方、酸素吸放出体の含有率が30質量%を超えると触媒層中に含有される含フッ素イオン交換樹脂の含有率が相対的に低下し、その結果、触媒層中で有効に機能する反応サイトが減少するため高い電極特性を得ることが困難となる。

10

【0034】

本発明のカソードの触媒担持導電体に含まれる触媒は特に限定されるものではないが、白金又は白金合金が好ましい。更に、触媒担持導電体中に含有される触媒は、電気伝導性の担体に担持されていることが好ましい。この担体は特に限定されないが、比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のカーボン材料が好ましい。例えば、カーボンブラックや活性炭などが好ましく使用される。

20

【0035】

また、本発明の触媒層に含有される高分子電解質としては、含フッ素イオン交換樹脂が好ましく、特に、スルホン酸型パーカーフルオロカーボン重合体であることが好ましい。スルホン酸型パーカーフルオロカーボン重合体は、カソード内において長期間化学的に安定でかつ速やかなプロトン伝導を可能にする。

【0036】

また、本発明のカソードの触媒層の層厚は、通常のガス拡散電極と同等であればよく、 $1\sim100\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $3\sim50\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0037】

固体高分子型燃料電池においては、通常、アノードの水素酸化反応の過電圧に比較してカソードの酸素還元反応の過電圧が非常に大きいので、上記のようにカソードの触媒層内の反応サイト近傍の酸素濃度を増加させて当該反応サイトを有効に利用し、カソードの電極特性を向上させることは、電池の出力特性を向上させる上で効果的である。

30

【0038】

一方、アノードの構成は特に限定されず、例えば、公知のガス拡散電極の構成を有していてよい。

【0039】

また、本発明の固体高分子型燃料電池に使用する高分子電解質膜は、湿潤状態下で良好なイオン伝導性を示すイオン交換膜であれば特に限定されない。高分子電解質膜を構成する固体高分子材料としては、例えば、スルホン酸基を有するパーカーフルオロカーボン重合体、ポリサルホン樹脂、ホスホン酸基又はカルボン酸基を有するパーカーフルオロカーボン重合体等を用いることができる。中でも、スルホン酸型パーカーフルオロカーボン重合体が好ましい。そして、この高分子電解質膜は、触媒層に含まれる含フッ素イオン交換樹脂と同じ樹脂からなっていてもよく、異なる樹脂からなっていてもよい。

40

【0040】

本発明のカソードの触媒層は、予め、導電体に触媒と酸素吸放出体を担持させたものと高分子電解質を溶媒又は分散媒に溶解又は分散した塗工液を用いて作製することができる。または、触媒担持導電体と、高分子電解質と、酸素吸放出体とが、溶媒又は分散媒に溶解又は分散した塗工液を用いて作製することができる。ここで用いる溶媒又は分散媒としては、例えばアルコール、含フッ素アルコール、含フッ素エーテル等が使用できる。そし

50

て、塗工液をイオン交換膜又はガス拡散層となるカーボンクロス等に塗工することにより触媒層が形成される。また、別途用意した基材に上記塗工液を塗工して塗工層を形成し、これをイオン交換膜上に転写することによってもイオン交換膜上に触媒層が形成できる。

【0041】

ここで、触媒層をガス拡散層上に形成した場合には、触媒層とイオン交換膜とを接着法やホットプレス法等により接合することが好ましい。また、イオン交換膜上に触媒層を形成した場合には、触媒層のみでカソードを構成してもよいが、更に触媒層に隣接してガス拡散層を配置し、カソードとしてもよい。

【0042】

カソードの外側には、通常ガスの流路が形成されたセパレータが配置され、当該流路に 10 アノードには水素を含むガス、カソードには酸素を含むガスが供給されて固体高分子型燃料電池が構成される。

【実施例】

【0043】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明のカソード及び固体高分子型燃料電池について詳しく述べる。

【0044】

【試料の調製】

通常、カソードには Pt / C 触媒を電極触媒として用いる（比較例）。今回はこれに酸素吸放出体として CeO₂ を添加して実験を行った（実施例）。 20

【0045】

【実施例】

カーボンとして Ketjen EC を用い、白金は塩化白金酸を含浸法によりカーボン上に担持する。100% H₂ ガス中、500°Cで2時間還元して白金 50% 担持カーボン触媒を得た。CeO₂ を蒸発乾固法により、2wt% の密度で担持して、触媒を調製した。

【0046】

【比較例】

CeO₂ を添加しなかった他は実施例と同様にして、触媒を調製した。

【触媒活性評価】

電極面積 12.96 cm² の単セルにて下記の発電評価試験を行った。

「ガス流量」 アノード：H₂ 500 cc/min

カソード：空気 1000 cc/min

「圧力」 アノード：0.2 MPa

カソード：0.2 MPa

「セル温度」 80°C

【0047】

図3に評価結果を示す。図3の結果より、本発明の酸素吸放出体が担持された電極を用いた燃料電池は、酸素吸放出体が担持されない電極を用いた比較例と比べて、発電性能において優れていることが分る。 40

【0048】

以上の結果から類推すると、酸素吸放出体である CeO₂ は Pt 近傍に存在しており、従来の、酸素は一旦 CeO₂ に吸着して、触媒近傍の酸素濃度の低下とともに放出されることが考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図1】従来のカソードでの触媒電極反応の概念図を示す。図1(a)は、反応開始時または出力が低い時であり、図1(b)は、出力が大きくなった時である。

【図2】本発明のカソードでの触媒電極反応の概念図を示す。

【図3】実施例と比較例の電圧-電流密度曲線を示す。

10

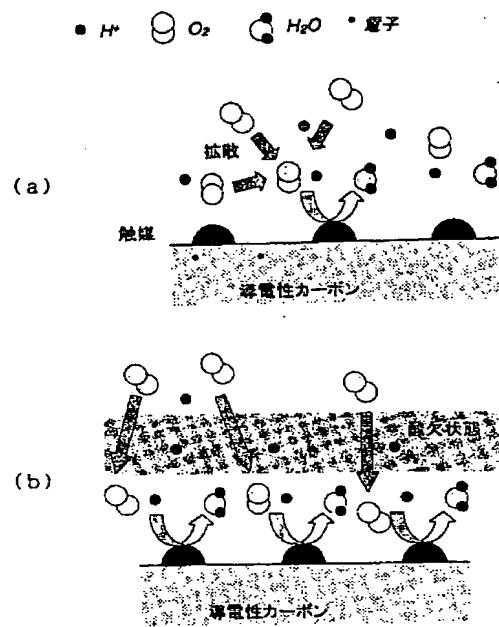
20

30

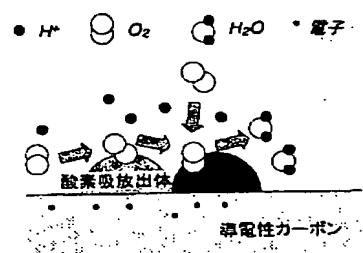
40

50

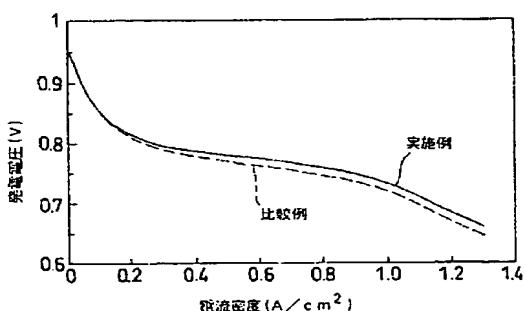
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 錦織 英孝

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 高橋 宏明

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 田端 寿晴

静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 株式会社キャタラー内

(72)発明者 寺田 智明

静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 株式会社キャタラー内

(72)発明者 永田 貴寛

静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 株式会社キャタラー内

F ターム(参考) SH018 AA06 AS03 BB01 BB03 BB05 BB08 BB17 DD06 DD08 EE02
EE03 EE05 EE07 EE08 EE10 EE12 EE13 EE17 EE18
SH026 AA06 EE02 EE12 EE13 EE18